



Preparación de poliuretanos a base de aceite de ricino y sus compuestos con nanocelulosa y nanoarcillas

A. Cordero

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

acordero@inifta.unlp.edu.ar

Director: J. Amalvy

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de materiales compuestos poliuretano/nanocristales de celulosa (PU/CNC) y poliuretano/montmorillonita de sodio (PU/MMT), empleando un poliuretano (PU) sintetizado en base a aceite de ricino diisocianato de isoforona. Los compuestos fueron preparados mediante la mezcla de diferentes cantidades de dispersiones acuosas de PU y de las nanocargas. A partir de éstas, se obtuvieron películas por "casting" de las dispersiones sobre una superficie de Teflon® a temperatura ambiente. Para estudiar los efectos del contenido de la nanocarga sobre las propiedades de las películas, se prepararon compuestos conteniendo 1, 3 y 5 % p/p del nanorefuerzo en base a peso seco de material. Las muestras fueron luego caracterizadas empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia UV-Visible. El ángulo de contacto al agua (CA) y la capacidad de absorción de agua (WS) de las películas también fue estudiada. Los materiales híbridos compuestos presentaron una alta transparencia en acuerdo con los espectros UV-visibles. Los espectros de FTIR mostraron cambios como resultado del contenido de la nanocarga, aunque no se observaron evidencias de una marcada interacción entre los nanorefuerzos y la matriz polimérica. En ambos casos, el ángulo de contacto disminuyó con la incorporación de las nanocargas, mientras que los resultados de WS mostraron una menor absorción de agua para los materiales compuestos en comparación con el polímero puro. Los resultados preliminares obtenidos indican que estos sistemas son materiales poliméricos compuestos con mejores propiedades y menor impacto ambiental para ser utilizados en diversas aplicaciones. Estos materiales continúan siendo estudiados en nuestro laboratorio con el objeto de determinar sus propiedades mecánicas y térmicas, entre otras.

Palabras clave: poliuretanos, nanocompuestos, nanocristales de celulosa, nanoarcilla.

Keywords: polyurethanes, nanocomposites, nanulose nanocrystals, nanoclay.

1. Introducción

El sector de los materiales poliméricos es uno de los que se ha visto afectado por la crisis mundial petrolera debido a que empiezan a escasear los hidrocarburos derivados de esta industria y con ellos las materias primas de las que se obtienen los polímeros tradicionales. Según la ASPO (Association for the Study of Peak&Oil) para el año 2050 la producción de petróleo se reducirá en un 50% [1]. La producción de polímeros a partir de fuentes alternativas renovables contribuye a la solución de algunas de las preocupaciones originadas por la crisis mundial petrolera y se suma a las áreas que buscan la disminución en el impacto al medio ambiente como son el uso de fuentes alternativas y la producción limpia, y nuestro país no es ajeno a esta situación. El desarrollo de nanomateriales y nanocompuestos poliméricos ha resuelto en parte este inconveniente mediante el mejoramiento de las propiedades mecánicas, como también otras propiedades de los polímeros, dependiendo de la estructura química, del peso molecular, grado de ramificación, fases presentes en el sistema, cargas y refuerzos presentes

y de los cambios que provienen de las distintas técnicas de procesamiento utilizadas en su preparación [2]. Por lo tanto, resulta de interés combinar estas dos áreas mediante el desarrollo y estudio de nanomateriales y nanocompuestos poliméricos amigables con el medio ambiente, con mejores propiedades y menor impacto ambiental para ser utilizados en diversas aplicaciones [3]. Estos materiales pueden tener una potencial aplicación en el área de recubrimientos en general, con particular impacto en envases activos y recubrimientos especiales.

En el presente trabajo se describe la síntesis de una dispersión acuosa de un poliuretano basado en aceite de ricino (CO) y diisocianato de isoforona (IPDI), y su empleo en la preparación de materiales compuestos poliuretano/nanocristales de celulosa y poliuretano/montmorillonita sódica (MMT-Nanofil®116) como nanorefuerzos. La incorporación del nanorefuerzo se llevó a cabo, en los dos casos, mediante la mezcla de las dispersiones acuosas de ambos componentes (1, 3 y 5 % p/p de material inorgánico en peso seco de material).

2. Metodología

2.1. Materiales

En este trabajo se empleó aceite de ricino (Parafarm, Argentina, N^oOH= 157 mg KOH/g), ácido dimetilpropionico (DMPA, Aldrich), dibutildilaurato (DBTDL, Aldrich), metiletilcetona (MEK, Cicarelli) y etilendiamina (EDA, Aldrich), todos de calidad analítica. El diisocianato de isoforona (IPDI) y la trietanolamina (TEA) fueron provistos por ADELFA S.A., la montmorillonita sódica (Nanofil®116) por Southern Clay Products Inc y los nanocristales de nanocelulosa (CNC) por The University Of Maine, Process Development Center.

2.2. Preparación de las dispersiones

La síntesis del poliuretano se llevó a cabo en un reactor de 150 ml equipado con agitación mecánica, entrada de nitrógeno, condensador y termómetro; la temperatura se mantuvo constante mediante un baño de silicona. Se colocaron en el reactor 17,40 g de aceite de ricino 15,56 g de IPDI, 3,10 g de DMPA y 0,05 g de DBTDL. La reacción se llevó a cabo durante 1 hs a 78°C, la cantidad de los reactivos fue calculada para mantener una relación de moles NCO/OH= 1,5. Luego de la primera hora de reacción se agregó 60 ml de MEK para disminuir la viscosidad y prevenir la gelificación. Posteriormente la temperatura se bajó a 50°C y, con agitación continua, se adicionó TEA (1,2 equivalentes por DMPA) en 20 ml de MEK para neutralizar los grupos carboxílicos libres en las cadena del PU. Finalmente, una vez que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente se agregó gota a gota durante 30 min. sobre agua conteniendo 1,41 g de EDA con agitación continua (1000 rpm) para formar una dispersión estable conteniendo el 15% de sólidos. La preparación de los nanocompuestos PU/CNC y PU/MMT se realizó mediante la mezcla de la dispersión del PU previamente preparada, con una dispersión de MMT Y CNC en agua al 2%, con diferentes contenidos de nanorefuerzos. De esta manera, en ambos casos, se obtuvieron materiales compuestos con un contenido final de nanorefuerzo de 1, 3 y 5% p/p.

2.3. Preparación de las películas

Las películas se obtuvieron por deposición de las dispersiones acuosas sobre superficies de Teflon® durante 24 hs a temperatura ambiente.

2.4. Caracterización

La caracterización de los materiales y los nanocompuestos se realizó mediante FTIR utilizando un espectrómetro NICOLET 380 (Thermo scientific). Para el caso de los polvos de MMT y O-MMT, los espectros se adquirieron en el modo de transmisión empleando una pastilla de KBr en un rango de 4000-400 cm⁻¹. Para las películas, también se tomaron los espectros en modo de transmisión. Se realizaron medidas de espectroscopia UV-Visible de las películas formadas empleando un espectrofotómetro Fluorat Panorama, en el rango de 200 a 700 nm. El ensayo de absorción de agua se llevó a cabo sumergiendo las películas de peso conocido (W1) en

agua a 25°C pesándolas a diferentes tiempos, luego de remover el agua residual con papel desecante, para obtener el nuevo peso de las mismas (Wt) y calcular el porcentaje de absorción de agua mediante la siguiente ecuación, Ec. 1:

$$A(\%) = [Wt - W1/W1] \times 100 \quad (1)$$

La determinación del ángulo de contacto se realizó utilizando un goniómetro ramé-hart a temperatura ambiente empleando agua como líquido de prueba (volumen de gota: 10 µl). El ángulo de contacto y el volumen de la gota fueron monitoreados en función del tiempo usando el software DROPimage. Se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de la superficie y de las superficies de fractura de las películas. Para realizar esto, pequeñas partes de las películas fueron congeladas con nitrógeno líquido y quebradas para luego cubrirlas con oro y ser estudiadas por SEM.

3. Resultados

Mediante el método de síntesis empleado, se obtuvo una dispersión acuosa poliuretánica estable con 15 % p/p de contenido de sólidos, empleando una relación NCO: OH = 1,5 y 100 g de metiletilcetona (MEK) para disminuir la viscosidad durante la reacción.

La transparencia de las películas obtenidas está en acuerdo con la alta transmitancia que estos materiales presentaron en sus espectros UV-visible (resultados presentados) como puede apreciarse en la Fig. 1.

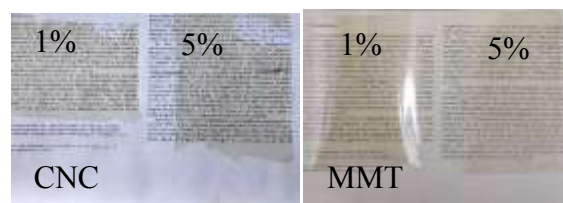


Figura 1. Imágenes de las películas obtenidas en este trabajo.

Los espectros FTIR del PU, CNC y los nanocompuestos PU/CNC se muestran en la Fig. 2. En la Fig. 3 se muestran los espectros correspondientes al PU, MMT y los nanocompuestos obtenidos a partir de estos.

En el PU pueden observarse las bandas correspondientes al estiramiento N-H en 3388 y 3450 cm⁻¹, que son asignadas al grupo NH enlazado por puente de hidrógeno con el grupo carbonilo del enlace uretano y los NH libres, respectivamente. Las bandas observadas a 1743 y 1720 cm⁻¹ se asignan al estiramiento del grupo carbonilo libre y formando una unión puente de hidrogeno, respectivamente [4]. Esto confirma la existencia de una mezcla de fases entre los segmentos blandos y duros del PU.

En el espectro de los CNC se identifican las bandas correspondientes al estiramiento O-H en la región 3600 – 3200 cm⁻¹. En adición, se observan las bandas entre 3000 – 2800 cm⁻¹ y 1500 – 1250 cm⁻¹ relacionadas con el estiramiento y flexión de los grupos CH y CH₂, respectivamente. La banda

localizada 1160 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento C-O-C, mientras que la banda más intensa con máximos en 1054 y 1032 cm^{-1} se asignan al estiramiento C-O en la posición C-3. Otras bandas entre 800 y 650 cm^{-1} se asignan a una vibración de flexión fuera del plano [5]. En los espectros correspondientes a los materiales no se ven cambios que evidencien la interacción entre los materiales.

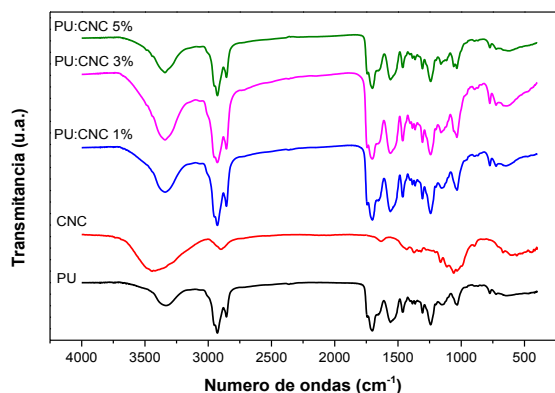


Figura 2. Espectros FTIR del PU, CNC y los compuestos con diferentes contenidos de CNC.

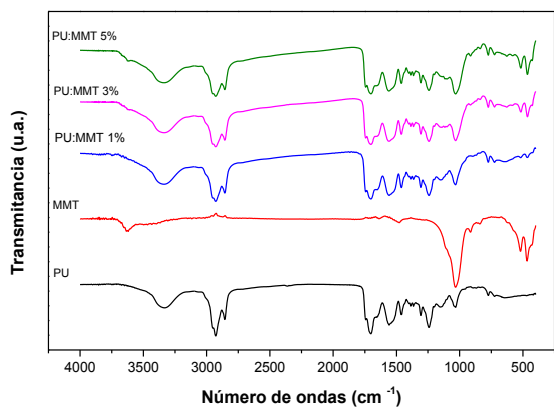


Figura 3. Espectros FTIR del PU, MMT y los compuestos con diferentes contenidos de MMT.

En el caso de la MMT (Fig. 3) se identifican la banda correspondiente al estiramiento O-H de los oxidrilos libres en la superficie de la arcilla a 3620 cm^{-1} . A aproximadamente 1020 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al estiramiento Si-O, y a 916 y 837 cm^{-1} para las vibraciones Al-OH y (Mg,Al)-OH, respectivamente. En los nanocompuestos PU/MMT, se puede observar la contribución del material inorgánico en la región de 1000 - 1020 cm^{-1} , la cual varía con el aumento del contenido de MMT. Una examinación detallada muestra nuevos picos a 1116 y 1096 cm^{-1} con el incremento del contenido de nanofil, como resultado de las interacciones con el polímero [6].

En la Fig. 4. se puede observar los valores del ángulo de contacto para las muestras PU/CNC y PU/MMT. En ambos casos, el ángulo de contacto decrece con el agregado de nanoreforzos, para la CNC el ángulo es

menor que el de la MMT y en ambos casos se mantienen constante con el aumento del contenido de nanoreforzos.

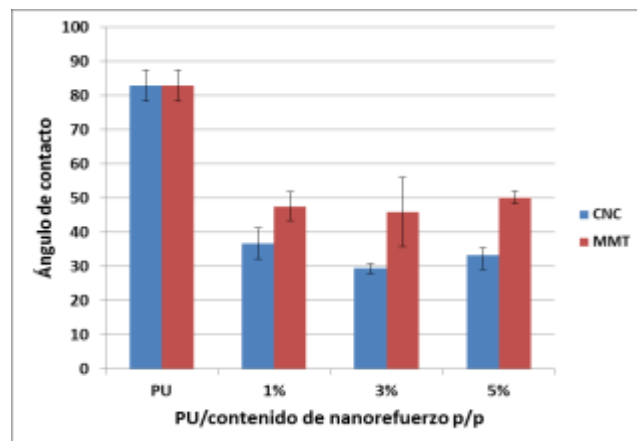


Figura 4. Ángulos de contacto de PU y compuestos

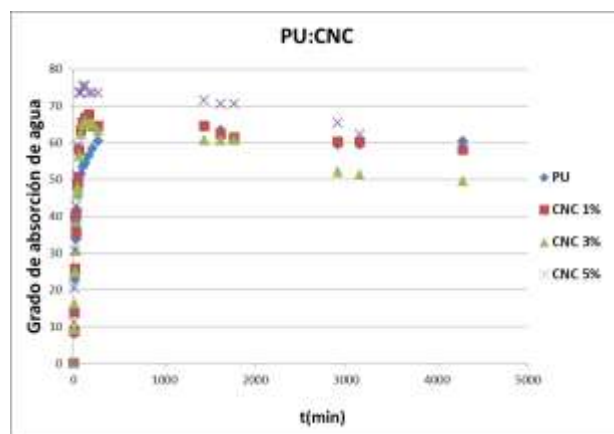


Figura 5. Grado de absorción de agua del PU y los compuestos de PU/CNC.

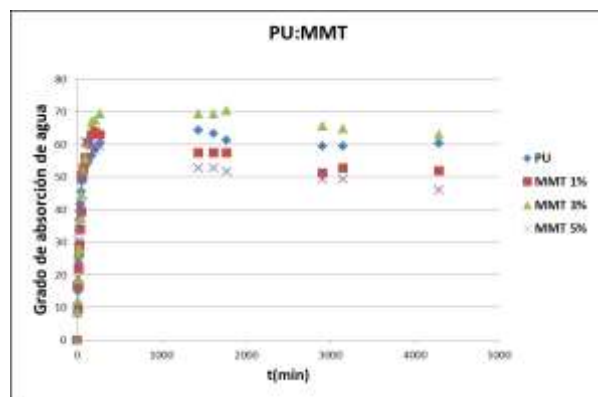


Figura 6. Grado de absorción de agua del PU y los compuestos PU/CNC.

Todas las muestras presentaron curvas con un comportamiento similar, comenzando con una rápida absorción de agua en los minutos iniciales seguido de una pérdida de masa hasta una suave nivelación de la curva a sus valores de saturación a mayores tiempos de inmersión (Fig. 5 y Fig. 6). Las muestras conteniendo nanoreforzos, presentaron valores de

absorción de agua mayores en comparación con el PU. En ambos casos el efecto observado se debe probablemente en parte a la naturaleza hidrofílica de los materiales incorporados. En el caso de los materiales conteniendo CNC, los máximos alcanzados durante la primera etapa de absorción de agua fueron mayores que los observados para los materiales conteniendo MMT. Los porcentajes de absorción de agua en el nivel de saturación fueron similares para ambos casos, observándose en general una pérdida de agua mayor en los materiales conteniendo nanorefuerzo, aunque sin observar una tendencia clara en relación al contenido del mismo. Por otra parte, es importante destacar que se registraron pérdidas de material en todas las muestras ensayadas al contrastar la masa de película inicial (antes del ensayo) con la masa de las películas secas luego del ensayo, lo cual podría estar relacionado con la remoción del material de refuerzo de la matriz, entre otros factores que se encuentran bajo estudio (contenido de MEK, oligómeros solubles en agua).

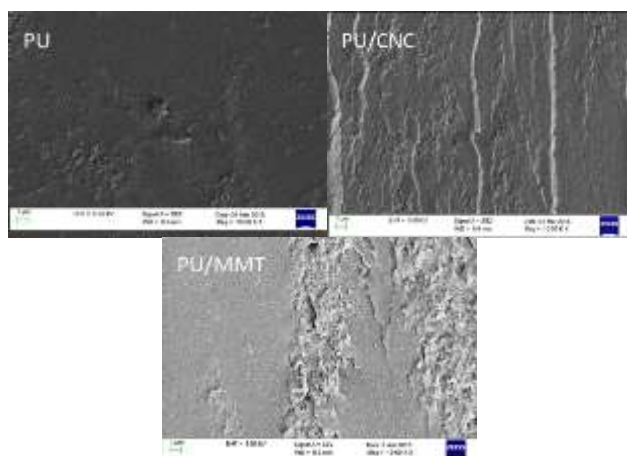


Figura 7. Imágenes SEM del PU y los materiales compuestos conteniendo 5% de nanorefuerzo.

Al observar las superficies de fractura mediante SEM (Fig. 7), si bien se aprecia que la superficie del PU presenta una rugosidad intrínseca, con la incorporación de la nanoarcilla se destaca la aparición de agregados en la superficie, lo cual estaría indicando que la incorporación del material de nanorefuerzo no es completamente homogénea. En el caso de la MMT, la presencia de agregados de las arcillas indica que este material no se encuentra completamente exfoliado, lo que sugiere que la forma de incorporación empleada no es la óptima para lograr una distribución homogénea del material de refuerzo dentro de las películas. Con la incorporación de CNC se puede observar una muestra más homogénea pero que no descarta la presencia de agregados.

4. Conclusiones

Se prepararon sistemas compuestos biodegradables ecológicos a partir de un poliuretano a base de aceite de ricino y empleando nanoarcilla y nanocristales de celulosa como material de refuerzo. Las películas obtenidas resultaron ser sistemas de alta transparencia. Los espectros de FTIR mostraron

cambios como resultado del contenido de la nanocarga, aunque no se observaron evidencias de interacción fuerte entre los nanorefuerzos y la matriz polimérica. Los resultados obtenidos hasta el momento revelan cambios importantes en el comportamiento de estos materiales frente al ángulo de contacto y la absorción de agua en comparación con la matriz polimérica. Sin embargo los resultados de SEM indican que la estrategia de incorporación puede ser optimizada para lograr cambios aún mayores en las propiedades. Se está trabajando para caracterizar estos materiales desde el punto de vista de las propiedades térmicas y mecánicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CICPBA, CONICET y ANPCyT (PICT 2011 – 0238) por el apoyo económico. Andrés Ignacio Cordero es becario doctoral de la ANPCyT.

Referencias

- [1] <http://peak-oil.org>
http://www.aspo2012.at/wp-content/uploads/2012/06/Aleklett_aspo2012.pdf
- [2] A. Downing-Perrault. *Polymer Nanocomposites Are The Future*. University of Wisconsin-Stout, (2005). Disponible en www.iopp.org/files/public/DowningPerraultAlyssaUWStoutNanoStructures.pdf
- [3] H. W. Tong, M. Wang. *J Nanosci. Nanotechnol* **7** (2007), 3834–3840.
- [4] J. -L. Sormana, J. C. Meredith. *Macromolecules* **37** (2004), 2186–2195.
- [5] A. Khan, R. A. Khan, S. Salmieri, C. Le Tien, B. Riedl, J. Bouchard, G. Chauve, V. Tan, R. Musa, M. R. Kamal, M. Lacroix. *Carbohydr. Polym.* **90** (2012), 1601–1608.
- [6] S. H. Bahrami, Z. Mirzaie. *World Appl. Sci. J.* **13** (2011), 493–501.